

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ СУЛЬФИДИРОВАНИИ

Рассмотрено взаимодействие двух оксидов меди (CuO и Cu_2O) с серой, причем первый оксид меди получен из второго при нагреве до различных температур и последующей закалке. Показано, что при сульфидировании образуется ряд нестехиометрических сульфидов, нестехиометрия которых зависит от количества серы.

Сульфидирование применяют как в области низких температур: при флотационном обогащении руд, автоклавно-серноокислотном выщелачивании и др., так и в области высоких температур во многих пирометаллургических переделах для компенсации недостатка серы в получаемых продуктах. Однако процессы сульфидирования изучены недостаточно, а результаты проведенных исследований не обобщены и не систематизированы.

Вовлечение в переработку все большего количества бедных труднообогатимых руд цветных металлов и руд с низким содержанием серы повлекло за собой снижение их выхода в концентраты металлов при обогащении. Для решения этой проблемы используют комбинированные методы переработки, включающие гидрометаллургию и флотацию. Одной из трудностей, возникающих при флотации руд, содержащих окисные и смешанные компоненты, является высокий расход реагентов и низкий выход цветных металлов в концентраты и наиболее перспективным способом подготовки окисных и смешанных руд к флотации является перевод окисленных минералов в сульфидную форму – сульфидирование. При сульфидировании оксидов цветных металлов часто предлагается использовать серу и другие серосодержащие продукты.

Рассмотрим тепловое сульфидирование оксидов меди серой, которые содержатся в окисленных и смешанных полиметаллических рудах.

Зачастую металлургическое сырье, например окисные руды, содержат один тот же металл, имеющий различную валентность, например CuO , Cu_2O , Cu и поэтому представляет интерес изучение взаимодействия смеси оксидов меди различного фазового состава с серой для определения области температур их сульфидирования.

Исследования были проведены на дериватографе Q-1500D в атмосфере аргона в платиновых тиглях с применением плотно закрывающейся крышки. Для анализа продуктов взаимодействия оксидов меди с серой применяли рентгеновский дифрактометр Shimadzu SRD-6000.

Для опытов использовали оксиды меди и серу марки ч. д. а. фракцией +80...70 мкм. Во всех опытах навеска серы была одинакова – 144 мг. Отжиг оксида меди проводили в течение $7,2 \cdot 10^3$ с (2 ч) в интервале температур 423...1 323 К с по-

следующей закалкой в воде. Расчет количества оксида меди и серы выполняли по уравнению



По дериватограмме реакции взаимодействия оксида меди с серой (рис. 1) можно определить, что взаимодействие, связанное с видимым изменением массы, начинается при температуре 488 К. На выделение большого количества тепла указывает экзотермический пик на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) дериватограммы, максимум которого соответствует температуре 505 К. Реакция протекает очень быстро: ориентировочные расчеты показывают, что время ее прохождения составляет примерно 30...40 с. В реакции выделяется сернистый ангидрид. Его количество, рассчитанное по изменению массы на дериватограмме, доказывает, что реакция прошла практически полностью. Это подтверждается и результатами рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия.

В результате исследований было установлено, что при повышении температуры отжига оксида меди скорость взаимодействия уменьшилась по сравнению с исходным оксидом меди, а температура начала реакции увеличилась (см. таблицу). Характер термогравиметрических кривых изменился: появился перегиб на кривых, при температуре отжига оксида меди 1 123 К вторая часть кривых стала преобладающей (см. рис. 1). При дальнейшем повышении температура отжига существенных изменений в характере термогравиметрических кривых не наблюдалось, т. е. температуры начала реакций и максимумы экзотермических пиков практически не изменялись.

Анализ результатов опытов по сульфидированию оксидов меди серой (см. таблицу) дериватограмм по взаимодействию оксидов меди с серой (см. рис. 1) показывает, что реакции отожженных оксидов меди с серой идут в два этапа: первый – это взаимодействие оксида Cu_2O (куприте) с серой, второй – взаимодействие оксида CuO , полученного из Cu_2O в результате отжига, с серой.

Анализ продуктов сульфидирования проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом. Напряжение на трубке – 60 кВ, ток трубки – 18 мА.

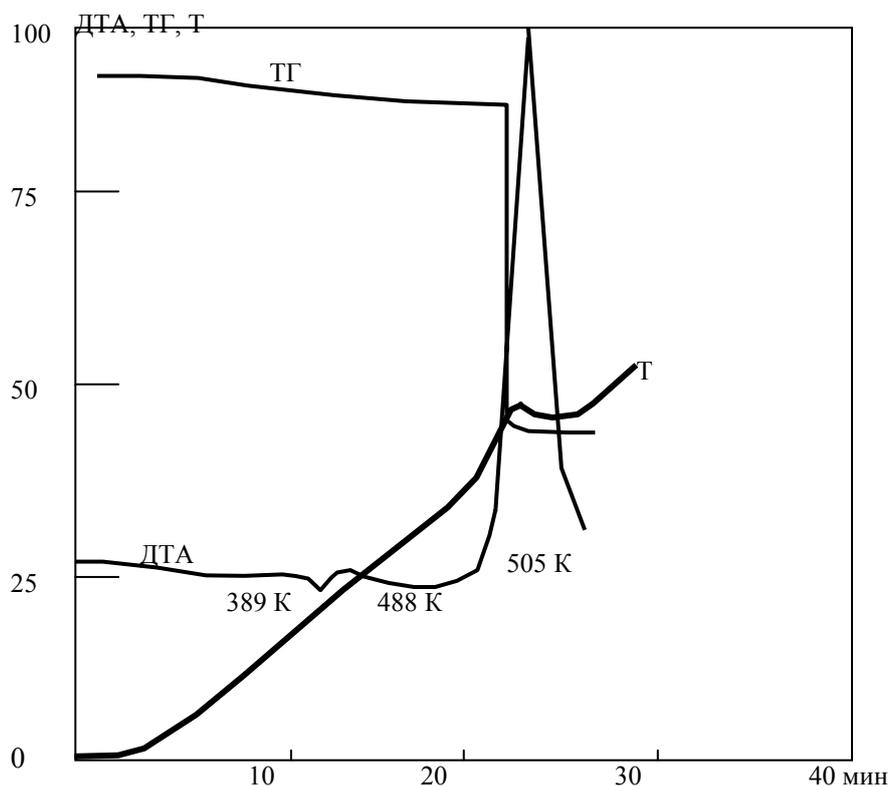


Рис. 1. Дериватограмма реакции взаимодействия оксида меди с серой

Таблица 1

Результаты исследований по сульфидированию оксидов меди серой при различных температурах отжига оксида меди от 423 до 1323 К

T (отжига), К	T начала пика ДТА, К	T максимума пика ДТА, К	Практическое уменьшение массы, мг	Расчетное уменьшение массы в реакции, мг
Исходная	488	505	91	86
423	500	520	94	90
523	515	578	107	104
623	520	582	122	110
723	523	583	128	115
823	524	580	130	114
923	523	579	131	113
1023	533	583	133	113
1123	533	589	136	114
1223	533	589	136	114
1323	533	588	142	115

Результаты дифрактограммы необожженного оксида меди (рис. 2) показали, что основной фазой является куприт Cu_2O (87,8 %). Кроме данного оксида, в образце присутствует оксид меди CuO (9,69 %) и медь (2,46 %).

Соединение Cu_2O нестабильно [1] и при температурах ниже 648 К распадается по реакции



однако скорость этого превращения очень мала. По данным работы [2], куприт Cu_2O стабилен лишь до 293 К. Таким образом, присутствие CuO и Cu в исходном образце связано с прохождением реакции диспропорционирования (2).

Оксидные продукты при сульфидировании находятся в зоне повышенных температур, поэтому при подсосе воздуха в зону реакции возможно изменение фазового состава продуктов реакции.

Для проверки данного предположения отжиг оксида меди проводили при различных температурах с последующей закалкой в воде для фиксации высокотемпературного состояния. Отжиг осуществляли, начиная с 423 К, через каждые сто градусов до 1323 К.

При отжиге оксида меди при 523 К происходили количественные изменения в фазовом составе, содержание оксида меди CuO увеличилось до 13,8 %, содержание куприта Cu_2O уменьшилось до 83,7 %, так же как и процентное содержание меди, что связано с ее окислением кислородом воздуха.

Расшифровка фазового состава оксида меди, отожженного при 723 К, показала дальнейшее уменьшение содержания куприта Cu_2O до 75,9 % и увеличение содержания оксида меди CuO до 22,6 % с уменьшением содержания меди до 1,41 %.

При увеличении температуры отжига до 923 К фазовый состав опять изменился. Произошло резкое увеличение содержания оксида меди CuO до 77,1 %, уменьшение содержания оксида меди Cu₂O до 21,8 % и уменьшение содержания кристаллической меди до 0,34 %.

Дифрактограмма оксида меди, отожженного при 1 123 К, показала, что куприт Cu₂O и Cu полностью перешли в оксид меди CuO.

Анализ дифрактограмм также показал, что с увеличением температуры отжига возросло содержание CuO в образцах оксидов меди, а отжиг оксида меди при 1 123 К в течение $7,2 \cdot 10^3$ с привел к тому, что вся медь находится в форме CuO. Дальнейшее увеличение температуры отжига не изменило фазового состава.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции взаимодействия оксидов меди с серой (рис. 3) вы-

явил наличие во всех опытах нестехиометрических сульфидов меди:

Cu_{1,75}S (45,4 %), Cu_{1,96}S (17,5 %), Cu_{1,97}S (27,4 %), CuS (6,66 %). Небольшое присутствие куприта Cu₂O (1,12 %) и оксид меди CuO (1,05 %) объясняется образованием нестехиометрических сульфидов меди, на образование которых затрачивается большее количество серы, чем на образование стехиометрического сульфида.

Дифрактограмма продуктов сульфидирования отожженного при 1 123 К оксида меди с серой (рис. 4) показала, что сульфидирование проходит полностью, но за счет недостатка серы в продуктах реакции обнаружены оксиды меди, так как для сульфидирования CuO требуется большее количество серы, чем по реакции (1).

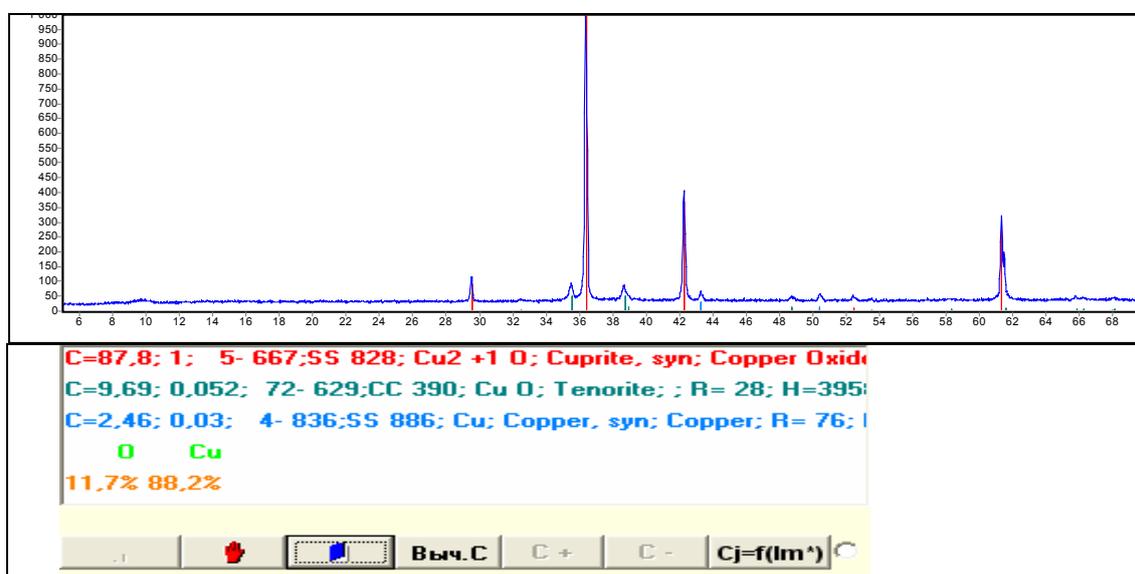


Рис. 2. Дифрактограмма необожженного оксида меди

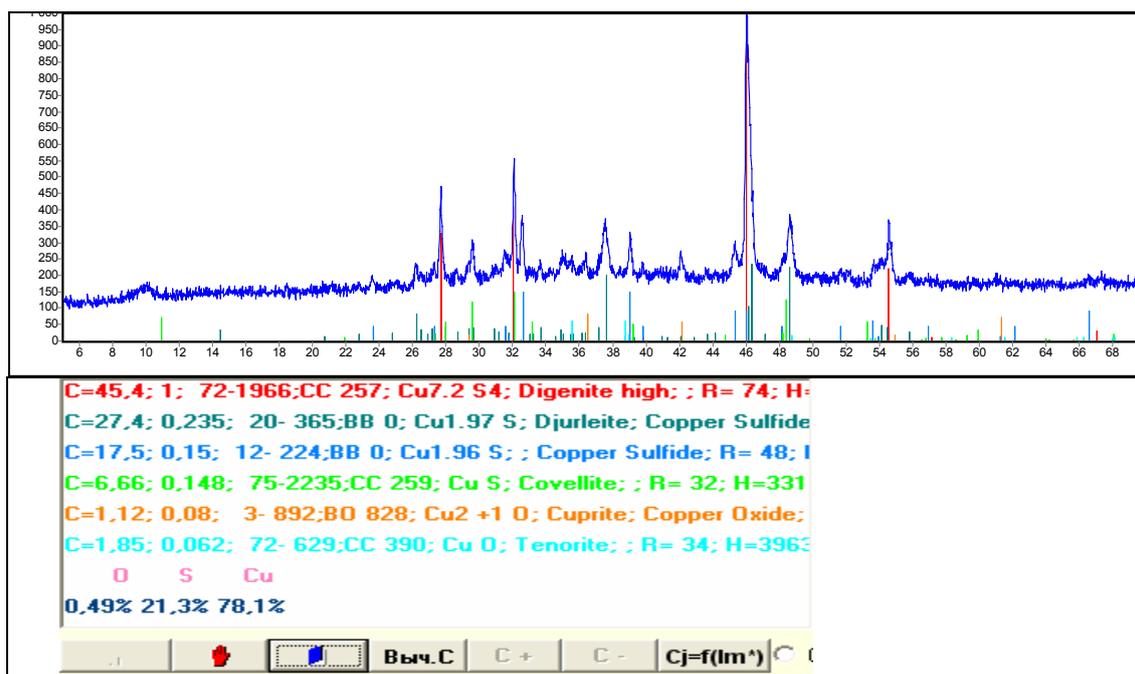


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов процесса сульфидирования оксидов меди серой

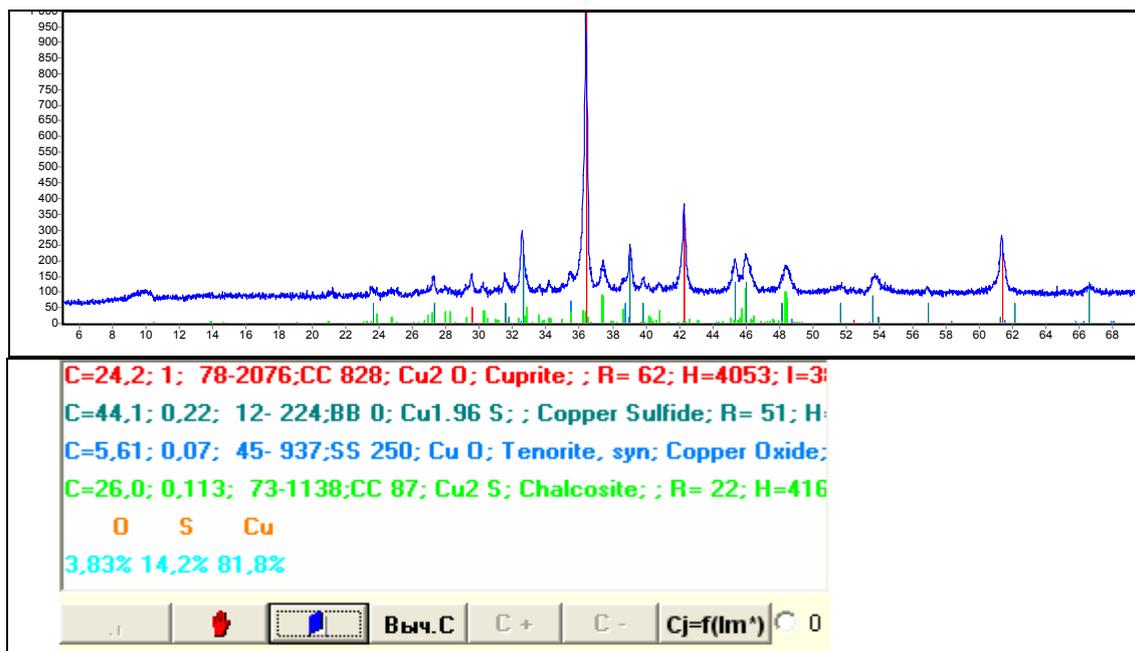
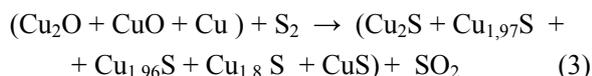


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов процесса сульфидирования оксида меди, отожженного при 1 123 К, с серой

Таким образом, при наличии в продуктах нескольких оксидов, содержащих медь, схема процесса сульфидирования может быть записана в виде



Количество добавляемой серы в начальном продукте должно изменяться в зависимости от процентного содержания в нем различных оксидов меди. Кроме того, необходимо учитывать изменение фазового состава в процессе нагрева.

В продуктах сульфидирования образца оксида меди, отожженного при 1 123 К, содержание Cu_2O составляет 24,2 %, а содержание

CuO – 5,61 %. Это доказывает поэтапность прохождения реакции сульфидирования оксида CuO . На первом этапе сера захватывает один ион кислорода, превращая оксид Cu_2O в CuO , а на втором этапе за счет замещения иона кислорода ионом серы оксид меди CuO становится сульфидом.

Библиографический список

1. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. М. : Metallurgizdat, 1962. Т. 2. С. 647–650.
2. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов / Ф. Шанк. М. : Metallurgiya, 1973. С. 312–313.

P. S. Bychkov, O. A. Vlasov

CHANGING OF COPPER OXIDES PHASE STRUCTURE AT SULFUR INTRODUCTION

Interaction of two copper oxides (CuO and Cu_2O) with sulfur is considered. The first copper oxide is received from the second one at heating to various temperatures and the following subsequent training. It is shown that at sulfur introduction a number of nonstoichiometric sulfides is formed and their nonstoichiometry depends on of the entered.